

# Frage

- Unter welchen Umständen und wozu werden S-Verbindungen von Mikroorganismen oxidiert oder reduziert?
- Wie hat sich der Schwefeleintrag in Ökosysteme in den letzten 20 Jahren entwickelt?
- Warum ist wenig P in der Bodenlösung?
- Wie können Pflanzen fixierten Phosphor mobilisieren?

Tonminerale  
Kationenaustausch  
Makronährelemente: K, Ca, Mg



# Clay minerals / Tonminerale

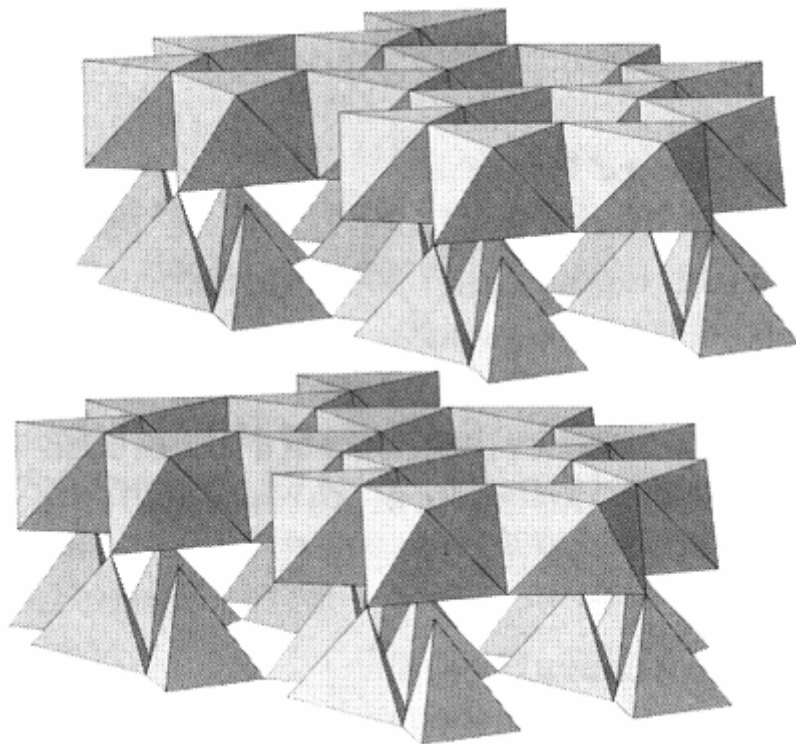
- Zweischichttonminerale

(1:1): z.B. Kaolinit

Schichtpakete aus

1 Schicht  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  Oktaeder +

1 Schicht  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder



- Dreischichttonminerale (2:1):

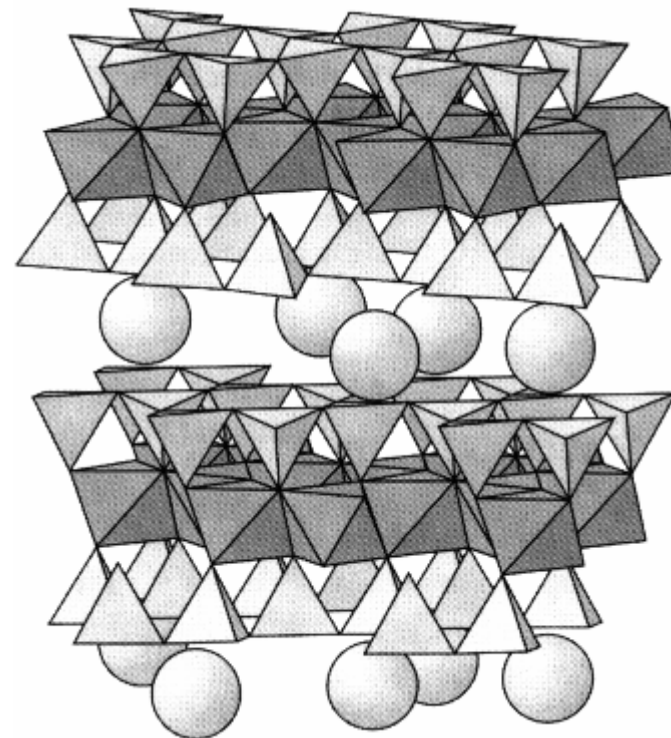
Vermikulit, Smektit, Chlorit

Schichtpakete aus

2 Schichten  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder +

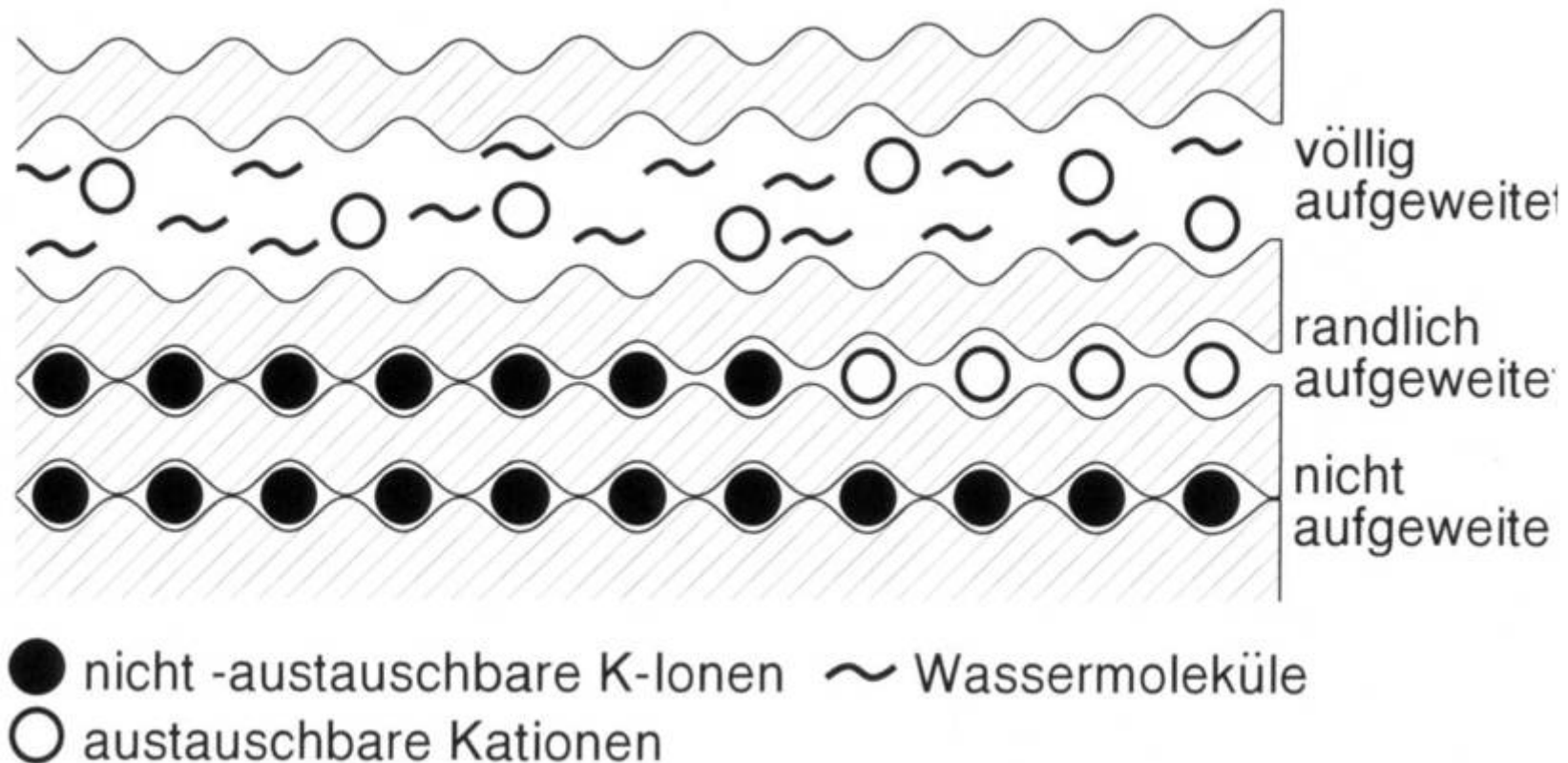
1 Schicht  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  Oktaeder

dazwischen



# Clay mineral weathering

- Example of an Illite with increasing space between layers caused by weathering



# Cation Exchange Capacity (CEC) Kationenaustauschkapazität

- Definition of Cation Exchange capacity (CEC/KAK):  
Sum of cations that can be extracted from a soil using a (neutral) salt solution

Important measure for soil fertility

- exchangeable nutrients are still plant available
- protection against loss of basic nutrients via leaching

Typical exchangeable cations in the soil

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $(\text{NH}_4^+)$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , heavy metal ions

basic cations / basische Kationen (Maß für die Basizität eines Bodens)

→ Anion Exchange Capacity (AEC/AAK):

amount of negatively charged ions a soil can reversibly adsorb

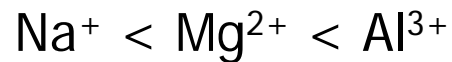
In European soils usually less important than CEC



# Cation exchange capacity (CEC)

- Cation exchange: Ions at the adsorber are in equilibrium with the soil solution, but specific binding strength of individual cations:

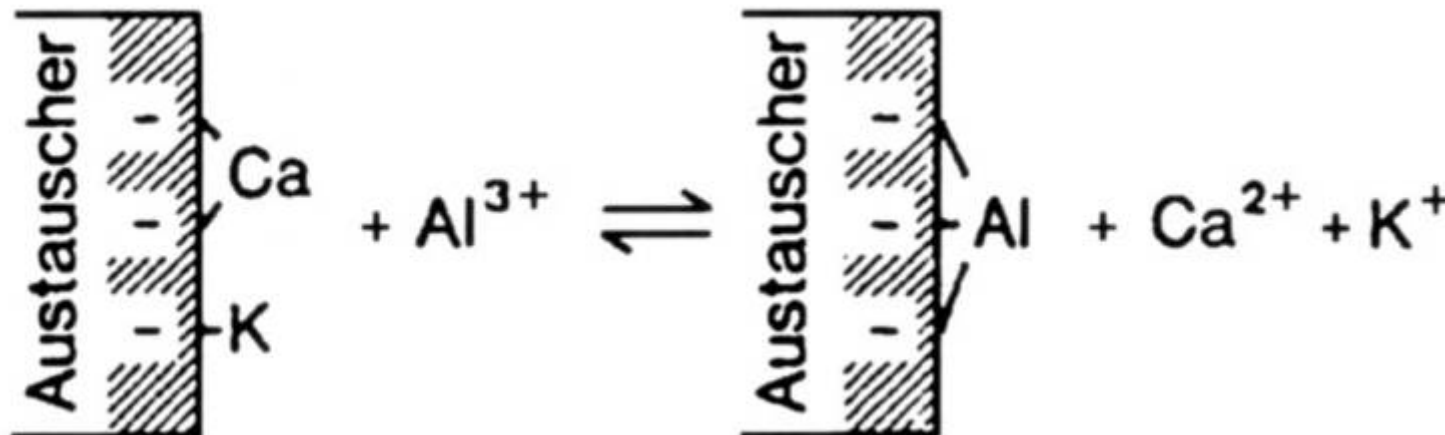
- binding strength increases with increasing charge:



- binding strength increases with decreasing ion size:



For example in a Loess soil:



# Cation exchange capacity (CEC)

Relevant particles for CEC in the soil:

- clay minerals
- organic matter
- Fe and Al oxides

→ the higher the clay and organic matter content,  
the higher is CEC

# Cation Exchange Capacity (CEC)

- permanent negative charge: pH independent  
v.a. durch isomorphen Ersatz in Tonmineralen
- variable negative charge: pH dependent  
in organischer Substanz, Oxiden, und amorphen  
Tonmineralen (Allophan)



# Cation Exchange Capacity (CEC)

## Variable charge

Charge depends on pH: negative charge at high pH due to dissociation of  $H^+$ , neutral to positive charges at low pH values.

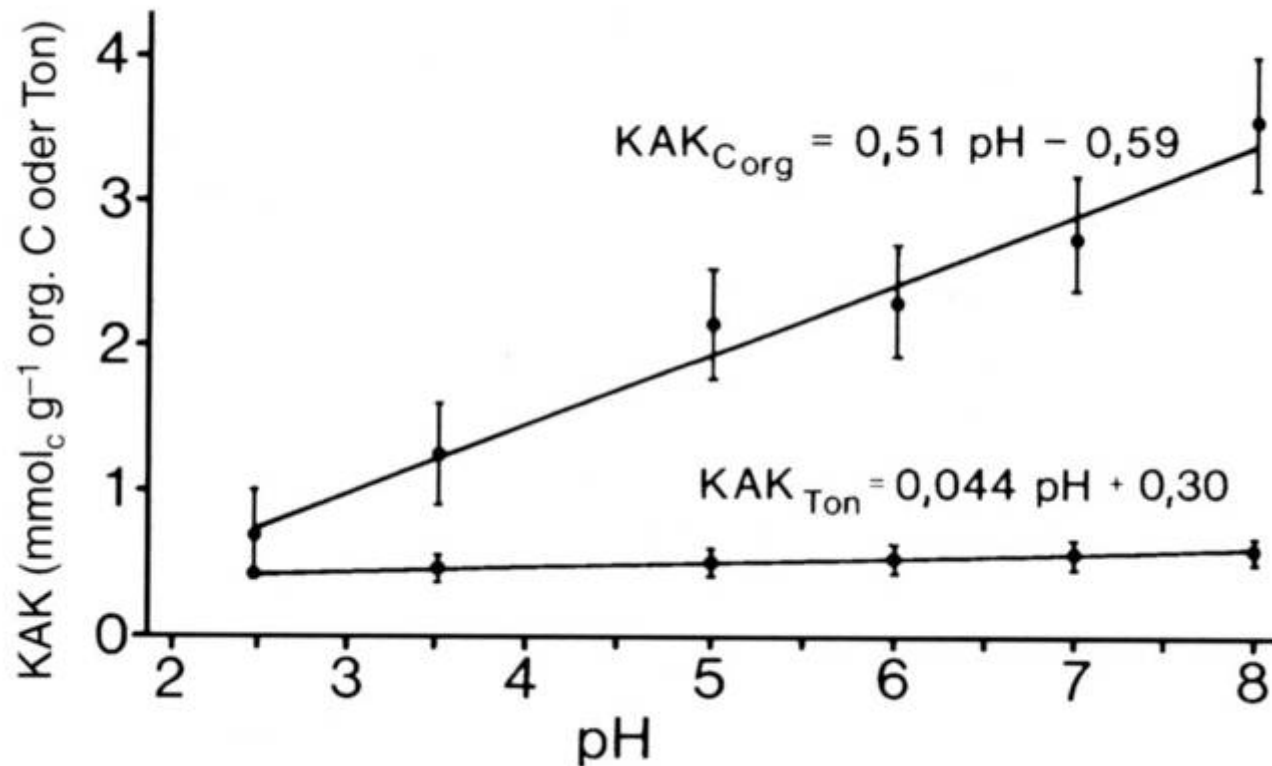
Metal-hydroxides:  $[M-OH]^0 + Ca^{2+} \rightarrow [M-O-Ca^{2+}]^+ + H^+$

Carboxyl-Groups of organic substances:  $[R-COOH]^0 + Ca^{2+} \rightarrow [RCOO^-Ca^{2+}]^+ + H^+$

Examples for substances mit mainly variable charge:

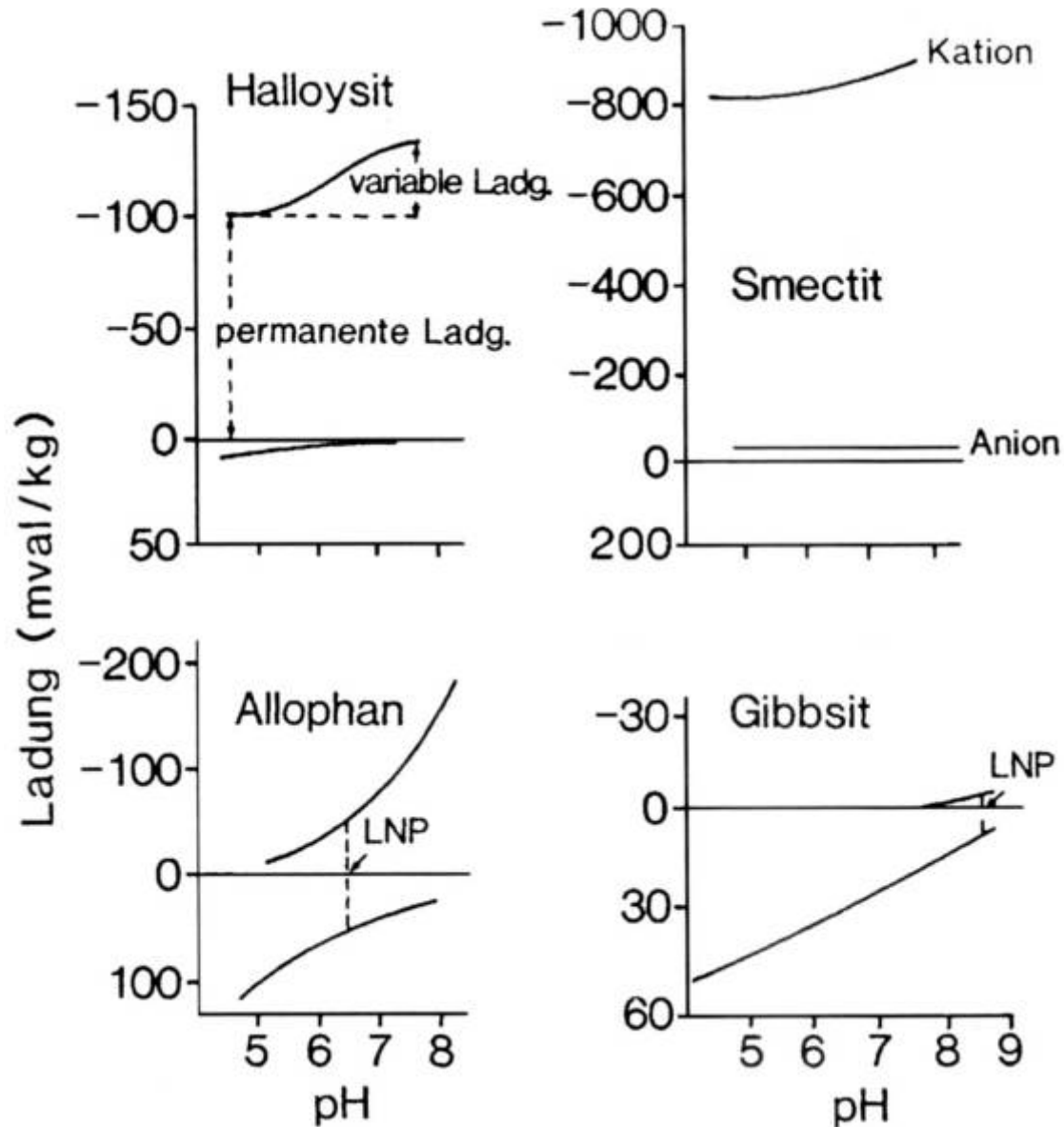
- Allophane / Imogolite: non-crystalline clay minerals
- Fe/Al-Oxides and Hydroxides
- organic matter

# pH dependency of CEC



pH is important for the contribution of organic matter to CEC  
but less for clay

# pH dependency of CEC



# Tonminerale

- Was sind die wichtigsten Eigenschaften von Tonmineralen und Prozesse für
  - Freisetzung von Nährstoffen
  - Speicherung von Nährstoffen
  - Pflanzenverfügbarkeit von Nährstoffen?
- Was ist Kationenaustauschkapazität und wovon hängt sie ab?



# Nährstoffe im Boden

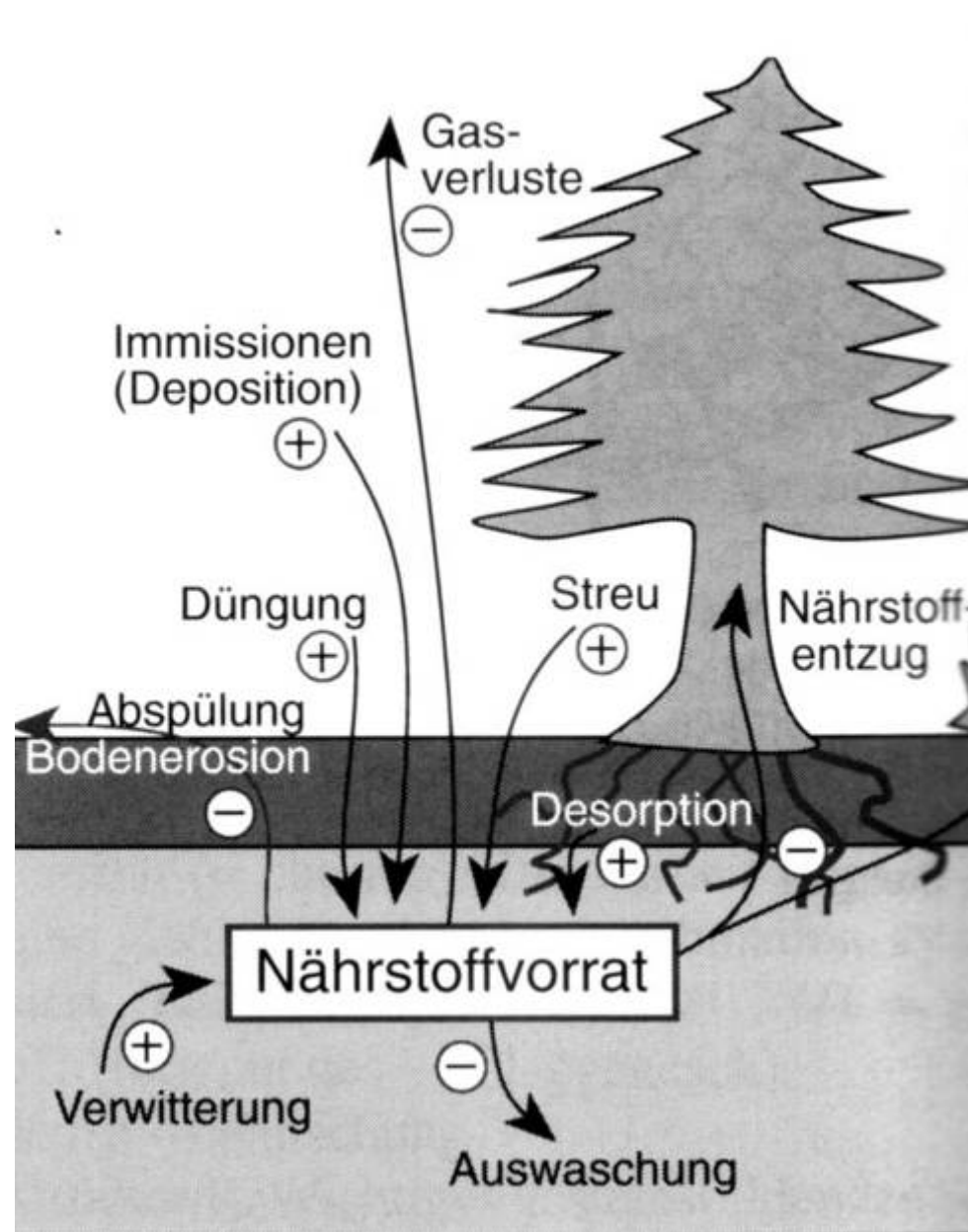




# Nutrients in the soil

- **Nährstoffe:** die von den Wurzeln aufnehmbaren Formen der Nährelemente: z.B.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$
- Bindungsformen der Nährstoffe im Boden:
  - als Salze
  - adsorbiert/austauschbar an der Oberfläche von anorganischen und organischen Adsorbentien
  - schwer bis nicht austauschbar in Zwischenschichten von Tonmineralen
  - in organischer Substanz (meist als Komplex)
  - immobil als Gitterbaustein in Silikaten, im Inneren von Oxiden
- Mobilisierung / Nachlieferung von Nährstoffen  
Fixierung / Immobilisierung

# Nährstoffhaushalt





# How do nutrients enter the soil?

- Einträge von Nährstoffen in den Boden
  - Streu
  - Landwirtschaftliche Böden: Dünger (anorganischer NPK Dünger, Gülle, Kompost...)
  - Niederschlag (wet deposition)

in Wäldern: 2-5 fach höhere Einträge über Bestandesniederschlag (Throughfall) durch Auskämmung von trockener Deposition aus der Luft und Auswaschung aus Blättern

- Grundwasser

# Nutrient export

- Pflanzenentzug, landwirtschaftliche Böden: **Ernte**
- **Sickerwasser** (Nährstoffauswaschung)
  - hängt ab von der Konzentration und der Sickerwassermenge
  - Mg, Ca: hoch in Carbonathaltigen Böden sowie bei Düngung
  - K: gering (Ausnahme: organische und tonarmen Böden)
  - $\text{NO}_3^-$ : hoch
  - $\text{SO}_4^-$ : hoch oder niedrig, geht mit  $\text{SO}_2$  Einträgen zurück
  - $\text{PO}_4$ : niedrig (Ausnahme: Moore)
  - Mikronährelemente: basische und schwach saure Böden niedrig  
saure Böden: hoch
- Für N und S auch gasförmig als  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Stickoxide,  $\text{H}_2\text{S}$

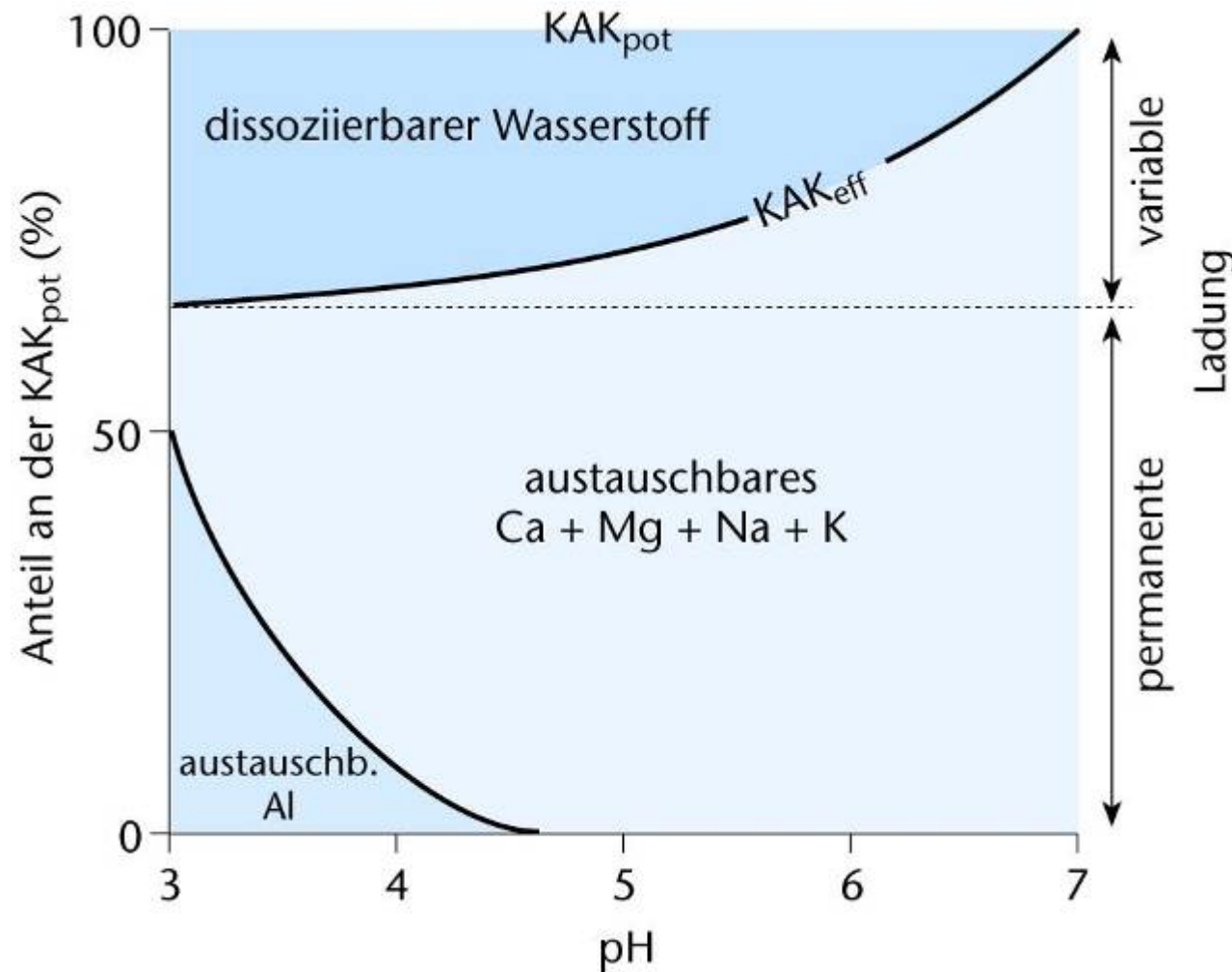
# Nutrient availability

- Konzentration / Aktivität der chemischen Formen eines Nährstoffs in der Bodenlösung (=direkt verfügbar)
- Gesamtvorrat und Nachlieferung
- Stofftransport im Boden: Diffusion und Massenfluss
- Aufschließungsvermögen der Pflanzen (Wurzeldichte, Wurzelexudate, mikrobielle Aktivität in der Rhizosphäre)
- Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Nährstoffen (z.B. Ionenkonkurrenz verhindert Aufnahme von Mg wenn zu viel K und Ca in der Bodenlösung sind, Mikronährelemente konkurrieren mit Schwermetallen)

# Determination of nutrient availability

- Fertilization experiments
- Deficiency symptoms
- Plant analyses
- Chemical soil analyses:
  - water extracts: instantaneously available nutrients
  - salt extracts: readily available nutrients

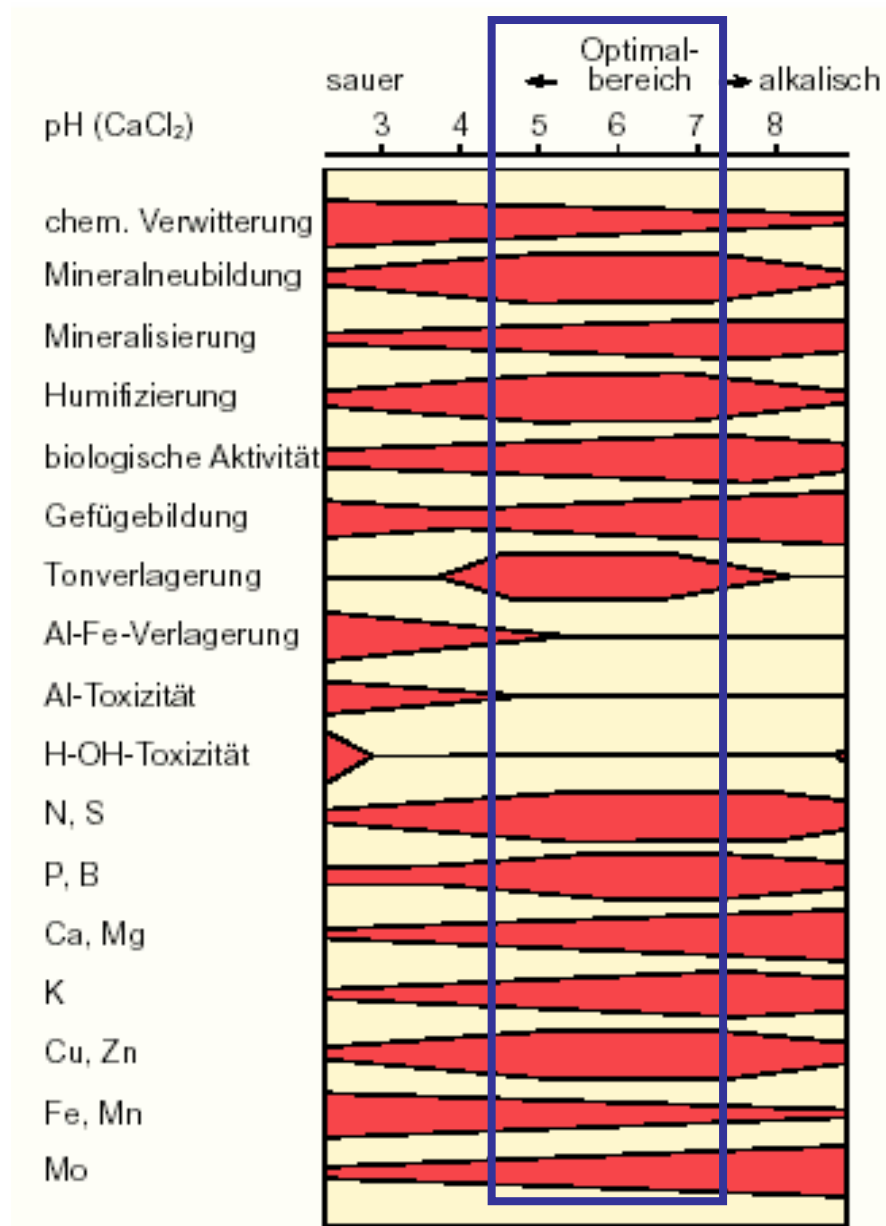
# pH dependency on exchangeable Cations



Abhängigkeit der **effektiven KAK** vom pH-Wert in einem Boden mit 20-30% Tonanteil und 2-3% Humus.

Die **potentielle KAK** enthält zusätzlich zu den basischen Kationen die dissoziierbaren Protonen.

# pH dependence of soil processes and nutrient availability



# Fragen zu Nährstoffen

---

- Auf welche Weise werden Nährstoffe in den Boden eingetragen bzw. dem Boden entzogen?
- Wovon ist Nährstoffverfügbarkeit abhängig?
- Wie kann man die Nährstoffversorgung bestimmen, welche Vor- und Nachteile bieten die jeweiligen Methoden?



# K, Ca und Mg

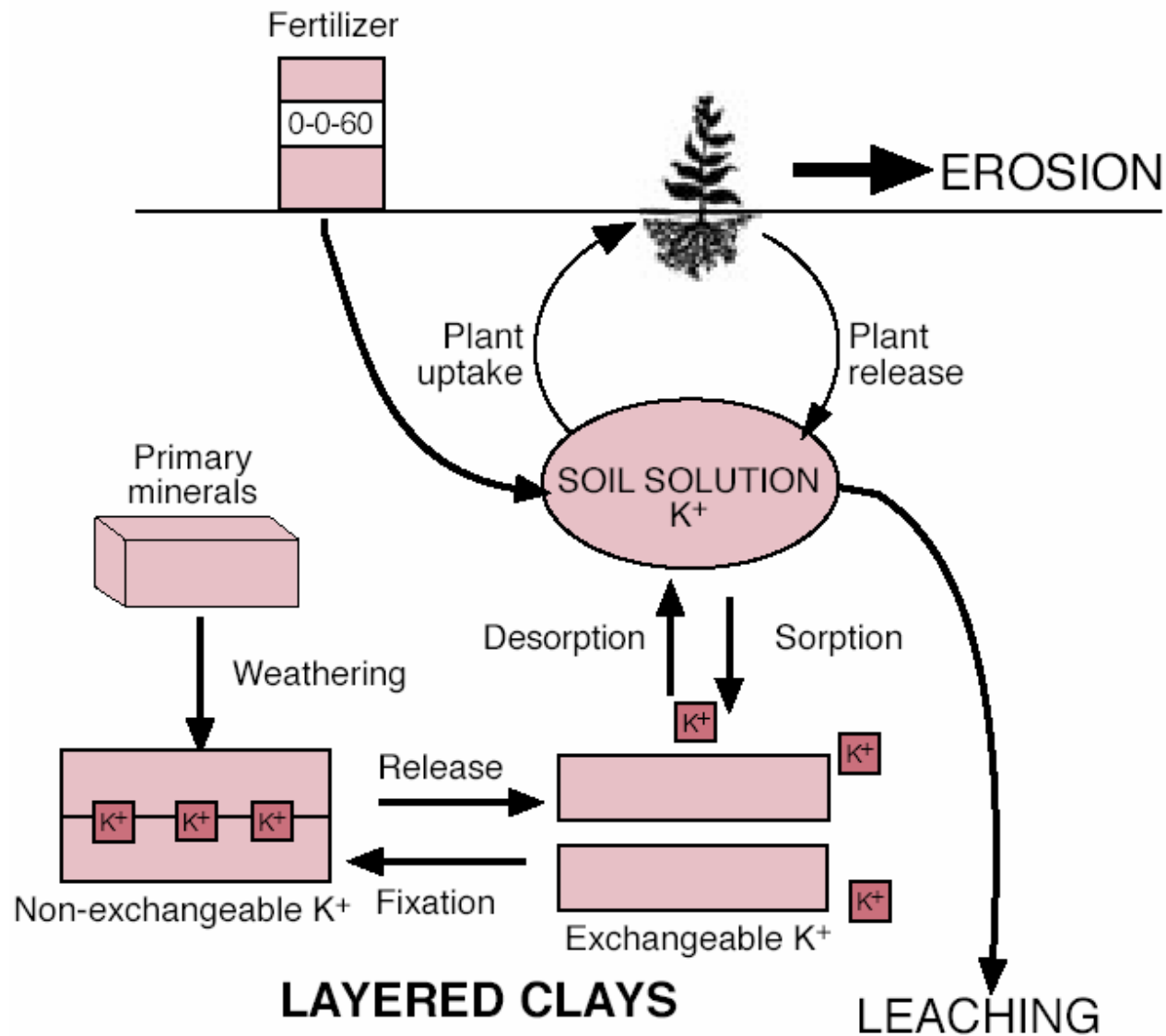


# Kalium / Potassium K

- Alkalimetall
- Enthalten in: Kalifeldspat (z.B. Orthoklas), Glimmer (Muskovit, Biotit), Tonminerale (z.B. Illit)
- Gesamtgehalt im Boden: 1 – 40 g kg<sup>-1</sup>
- Vorkommen im Boden:
  - gelöst (ionar als K<sup>+</sup>) 1-10 mg l<sup>-1</sup>
  - austauschbar (pflanzenverfügbar) ~ 1-2% von gesamt K
  - nicht austauschbar (in Zwischenschichträumen aufweitbarer Tonminerale = K-Fixierung) ~ 1-2%
  - in Mineralen gebunden ~ 90-98%

Kein organisch gebundenes K (nur austauschbar sorbiert)!

# Potassium in soils



Processes:

- Mineral weathering
- Clay fixation
- Sorption/desorption
- Leaching
- Erosion
- Plant uptake

# Potassium in Plants

## Functions:

- pH regulation and osmoregulation
- Activation of enzymes
- Phloemtransport: K determines pH in the phloem and sugar loads
- Regulates the ripening of fruits and potatoes

# Potassium deficiency

K deficiency occurs on:

- acid soils with a low CEC (=KAK) and base saturation
- Soil with a K fixing capacity in the interlayer of clay minerals
- Organic soils with low K contents
- K/Ca and K/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-antagonism

Deficiency symptoms start at:

< 3,5...4,0 mg K kg<sup>-1</sup> TS in spruce needles

Fertilization with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or NPK

# Potassium deficiency (mobile)

## Mangelsymptome / deficiency symptoms

### 1. Laubbäume / Deciduous trees

- Beginn: dunkelgrüne bis bronzene Blattfarbe, Aufhellung der Blattränder, zunächst alte Blätter betroffen
- Später: Hellbraune bis dunkelbraune Nekrosen an Blattspitzen und Rändern, zusätzlich chlorotische Aufhellungen zwischen den Adern möglich
- Starker Mangel: gesamtes Blatt betroffen, Bäume zeigen „Welketracht“, Befall durch Blattpilze und Insekten



# Potassium deficiency

## Mangelsymptome / deficiency symptoms

### 2. Nadelbäume / Coniferous trees

- Beginn: Grüngelb/graugrün Färbung der Spitzen der älteren Nadeln, kein scharfer Übergang zu gesunden grünen Teilen
- Später: Nadelspitzen werden nekrotisch und Nadeln sterben ab
- Starker Mangel: im trockenen Sommer Braunfärbung, im Winter Abfallen der Nadeln, Knospen im Frühjahr an kahlen Spitzen, kann zum Absterben des Baumes führen



Schulze et al. 2002

Evers, F.H., Hüttl, R.F. 1992



# Kalium / Potassium K

---

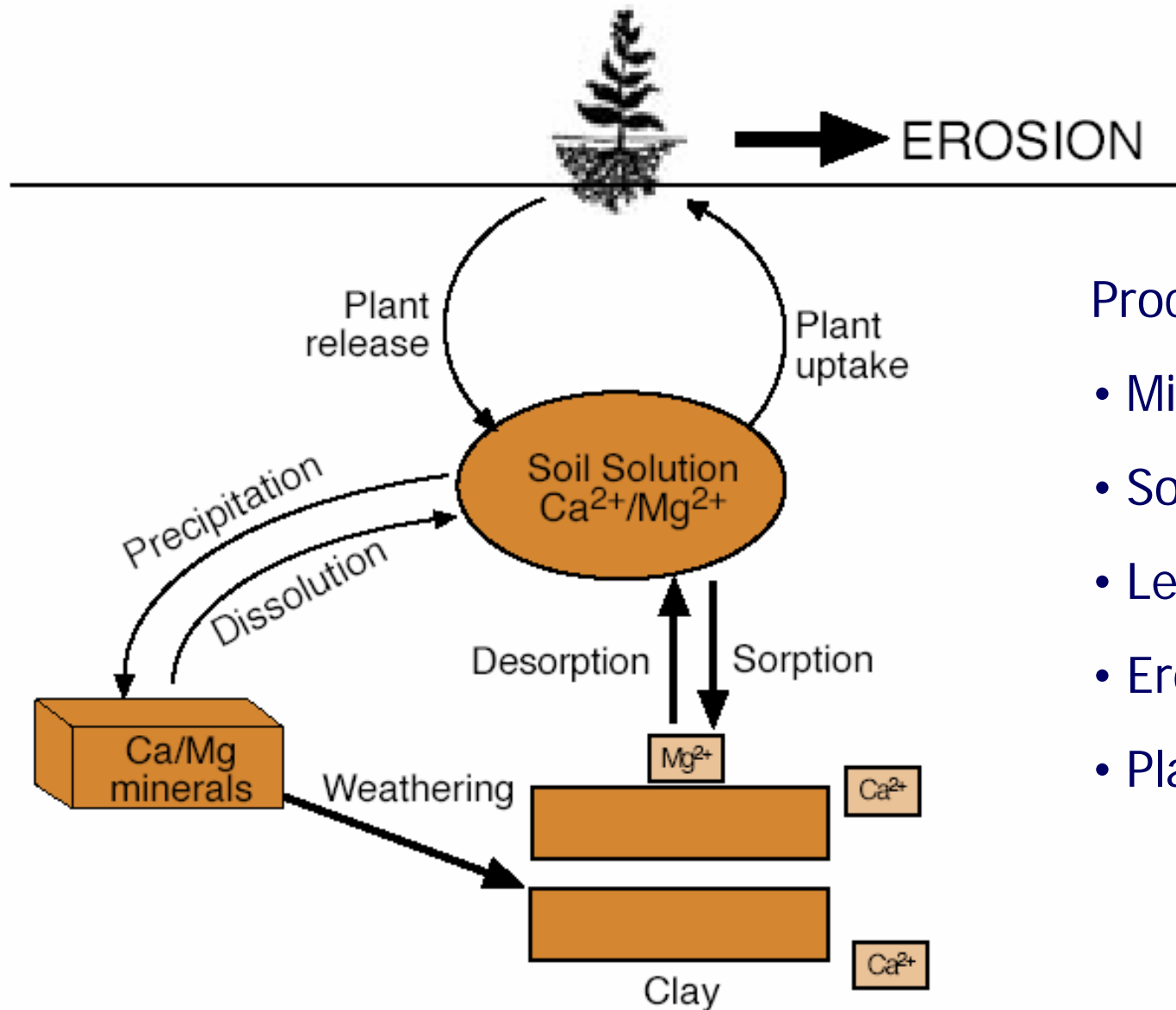
- Wo ist weltweit das meiste Kalium gespeichert?
- Wie wird Kalium pflanzenverfügbar?

# Calcium in the soil

- Total amount:  $\sim 1-12 \text{ g kg}^{-1}$ 
  - >> in carbonate or gypsum containing soils
  - < in very acidic soils
- Minerals containing Ca:
  - Carbonates: Calcite ( $\text{CaCO}_3$ )  
Dolomite [ $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )]
  - Sulfates: Gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
  - Plagioklase, Pyroxene, Amphibole, Epidot
- Exchangeable Ca:
  - neutral to alkaline soil  $>80\% \text{Ca}$
  - acid soil  $\leq 1-5\%$



# Calcium: function in plants



Processes:

- Mineral weathering
- Sorption/desorption
- Leaching
- Erosion
- Plant uptake

# Calcium in Plants

## Functions:

- Important for tissue and root growth
- Stabilizes cell walls
- Activation of enzymes (membrane)
- Osmoregulation

# Calcium deficiency

## Deficiency

agricultural plants:  $<5...10 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$

but: Ca deficiency scarce in croplands due to liming

Export via leaching:  $30-350 \text{ kg Ca ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$

Import via rainfall:  $3-21 \text{ kg Ca ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$

spruce needles:  $<2...2,5 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$

forest: deficiency at  $<0,1-5 \text{ mg Ca l}^{-1}$  in the soil solution

but main problem: Al which causes root damage (at  $\text{Ca/Al} <0,1-0,2$ )

teilweise "Kompensationsdüngung" von  $3 \text{ t Dolomit ha}^{-1}$

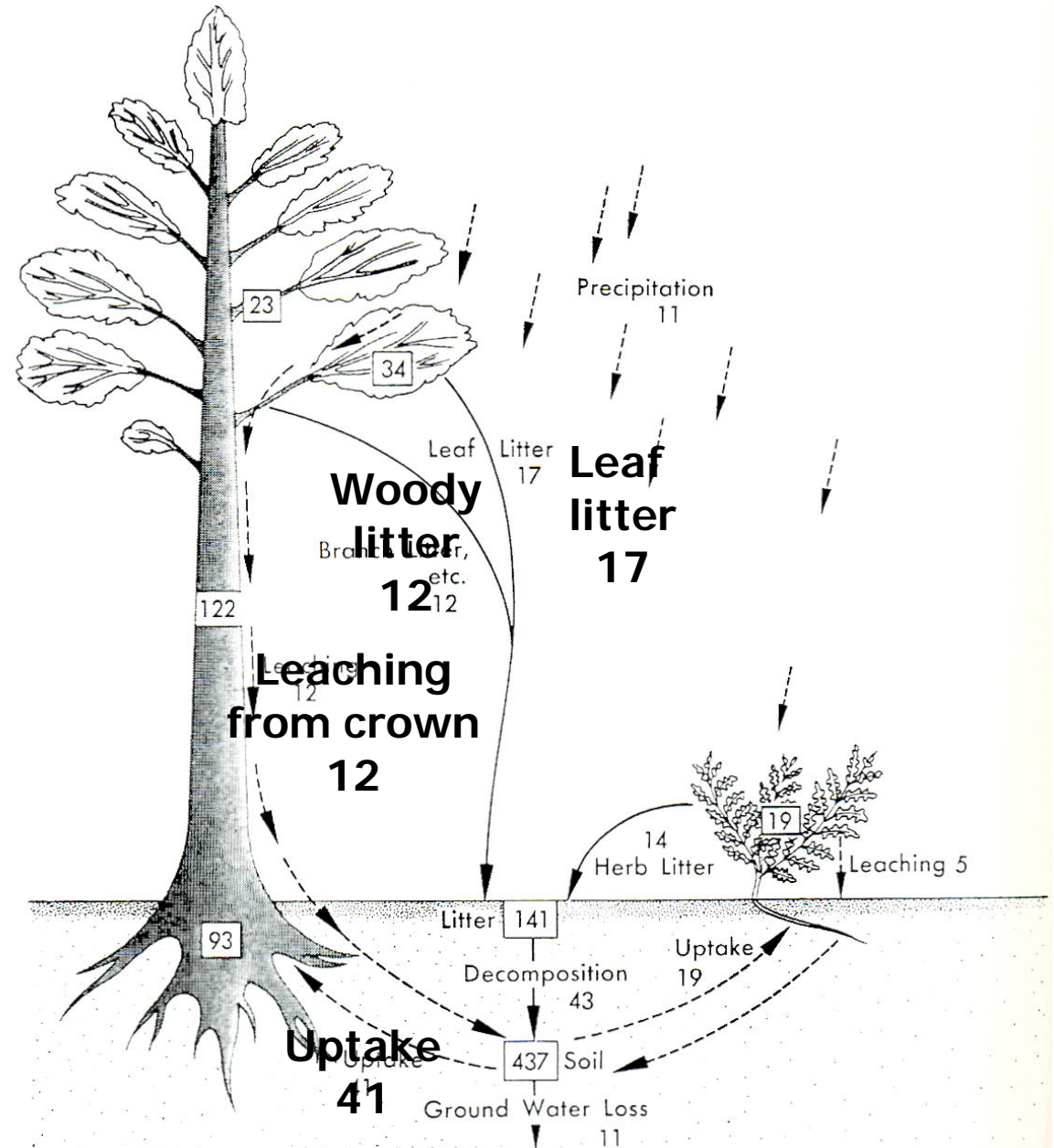
# Calcium: deficiency

- No symptoms of Ca deficiency known for trees
- Affects tree growth indirectly via soil acidification, which affects soil fauna, root growth, soil structure and leads to an overall low nutrient availability
- Often in combination with Mg and K deficiency
- Ca deficiency in fruits leads for example to “Stippe” in apples, “Blütenendfäule” in tomatoes and pepper



# „Basenpumpe Baum“

Ca- cycle  
 [kg ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>]  
 in a British forest



Schlesinger, (2001)



# Calcium Ca

---

- Wo ist weltweit das meiste Calcium gespeichert?
- Wie wird Calcium pflanzenverfügbar?

# Magnesium in soils

- Found in: biotite, pyroxene, amphibole, hornblende, olivine, dolomite, most 2:1 layer silicates
- Sand < silt < clay dominated soils  
high contents e.g. in dolomitic soils, pelosols

Soil solution: 2...30 mg l<sup>-1</sup>

g kg<sup>-1</sup>

Granite

4

Claystones

14

Carbonates

47

Soils

0,5 – 5

Plants (TS)

1-10 (Ertragsgrenzwert: 2,

Symptombgrenzwert Fichte: < 0,3...0,6)

# Magnesium in Plants

## Functions:

- central atom of chlorophyll
- connecting cellulose in cell walls
- activation of enzymes dealing with phosphorylation
- Osmoregulation and pH regulation as antagonist to K and Ca

# Magnesium deficiency

- Mainly on acid, intensively leached soils like sandy soils
- Acid parent material like granite, gneiss, quartzite and phyllite but also sandstone (Buntsandstein, Kreidesandstein, Keupersandstein, Grauwacken)
- Acid, nutrient poor peat lands (Moore)
- High concentrations of competing ions like Al and K
- Intensively weathered soils like Ferralsols

Fertilization with e.g. Kieserit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Dolomit

# Magnesium deficiency (mobile)

## 1. Laubbäume / Deciduous trees

- Beginn: Interkostalchlorosen zunächst an älteren Blättern  
(Gelbfärbungen zwischen den Blattadern, diese bleiben zunächst grün)
- Später: braune Nekrosen kommen dazu, Blätter können abgeworfen werden – frühzeitiger Laubwurf, junge Blätter bleiben zunächst grün



# Magnesium deficiency (mobile)

## 2. Nadelbäume / Coniferous trees

- Beginn: Chlorose an Nadelspitze, scharfer Übergang. Zunächst alte Nadeln im mittleren Kronenbereich, wiederbegrünen möglich
- Später: Nadeln werden nekrotisch und fallen ab „sub-top-dying“ im mittleren Kronenraum, jüngste Triebe bleiben am längsten grün.
- Licht fördert Schäden, Bäume sterben in Verbindung mit Schädlingsbefall oder Frost bei starkem Mangel ab



# Fragen

- Was sind Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Magnesium und Calcium?
- Was passiert mit K das auf einem Boden mit hohem Gehalt an Dreischichtmineralen freigesetzt wird?
- Bei welchem pH-Wert ist die Verfügbarkeit der Makronährelemente gering?
- Was löst Mg Mangel aus und woran erkennt man ihn bei Pflanzen?





Nutrient deficiencies  
Acidification



# Precautions with deficiency symptoms

1. Many symptoms appear similar (e.g. N and S)
2. Multiple deficiencies / toxicities can occur at the same time
3. Pseudo deficiency symptoms
4. Field symptoms appear different than „ideal“ symptoms
5. Hidden hunger

# Identifying nutrient deficiencies

1. Reduced growth
2. Chlorosis and Nekrosis
3. Where do they occur?
  1. e.g. Only interveinal
  2. mobile or immobile nutrient within the plant:  
mobile: N, P, K, Cl, Mg, Mo  
immobile: S, Ca, B, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn

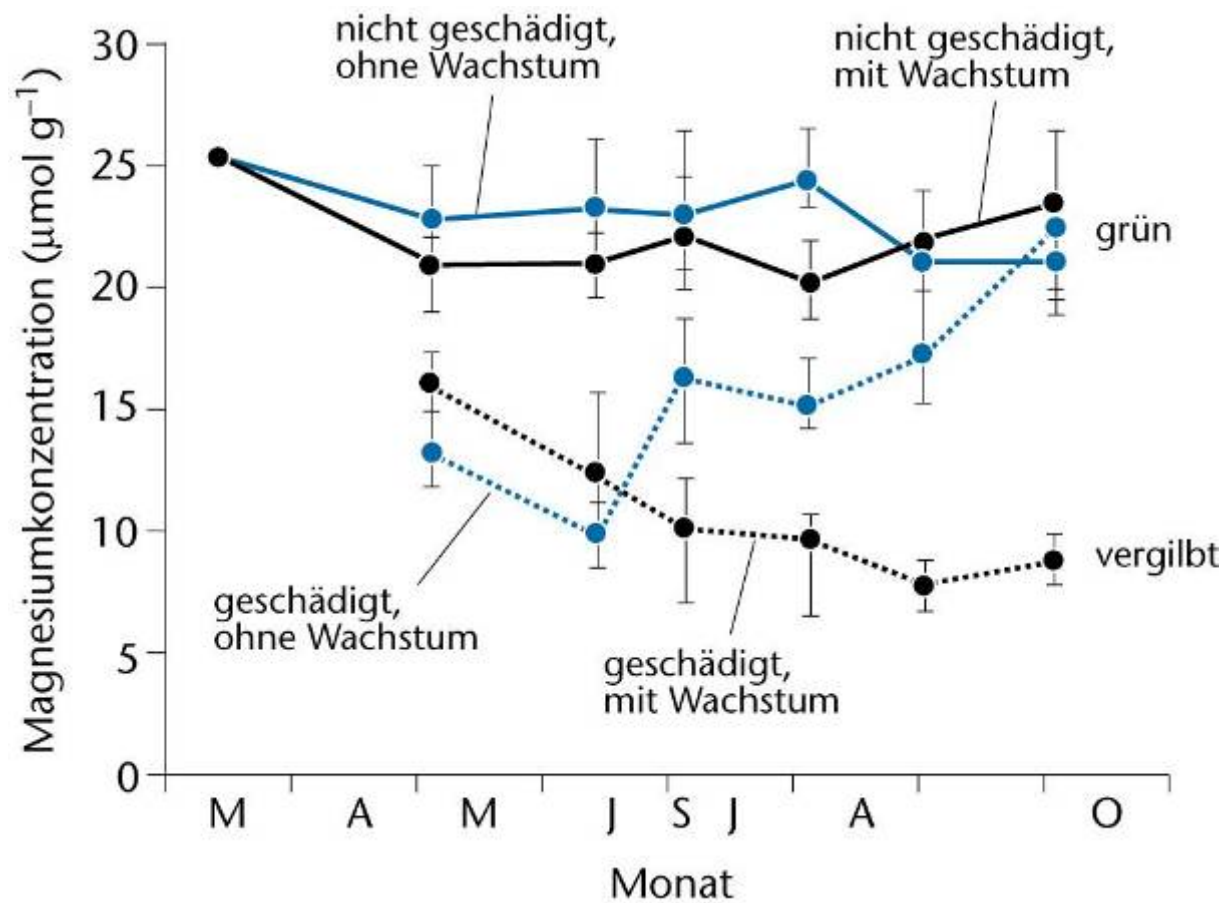


Mg-Deficiency



Fe-Deficiency

# Mg deficiency in spruce trees



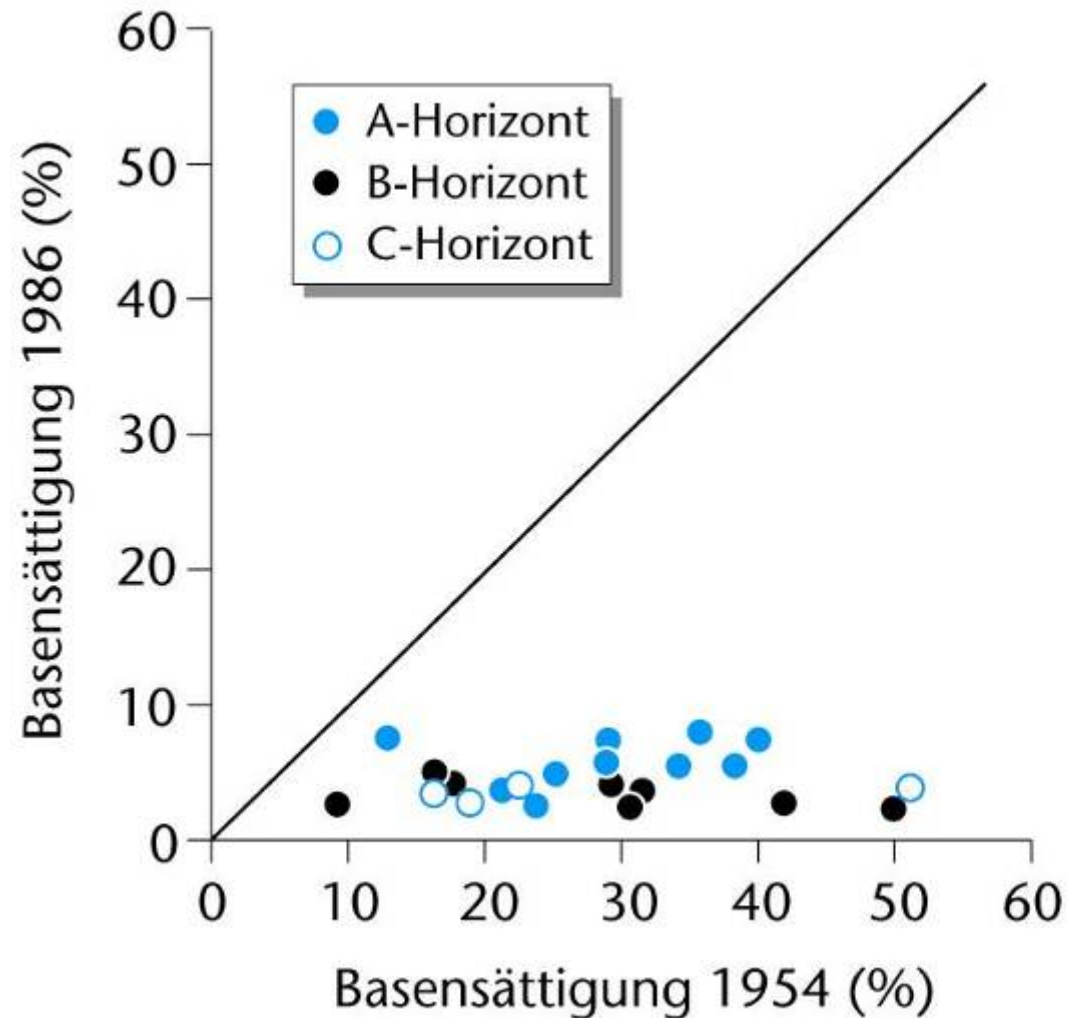
Versuch: bei geschädigten und ungeschädigten Seitenzweigen Entfernen der Knospe, damit kein Wachstum mehr

geschädigte ohne Knospe zeigen Anstieg der Mg-Konzentration und sind am Ende des Jahres grün

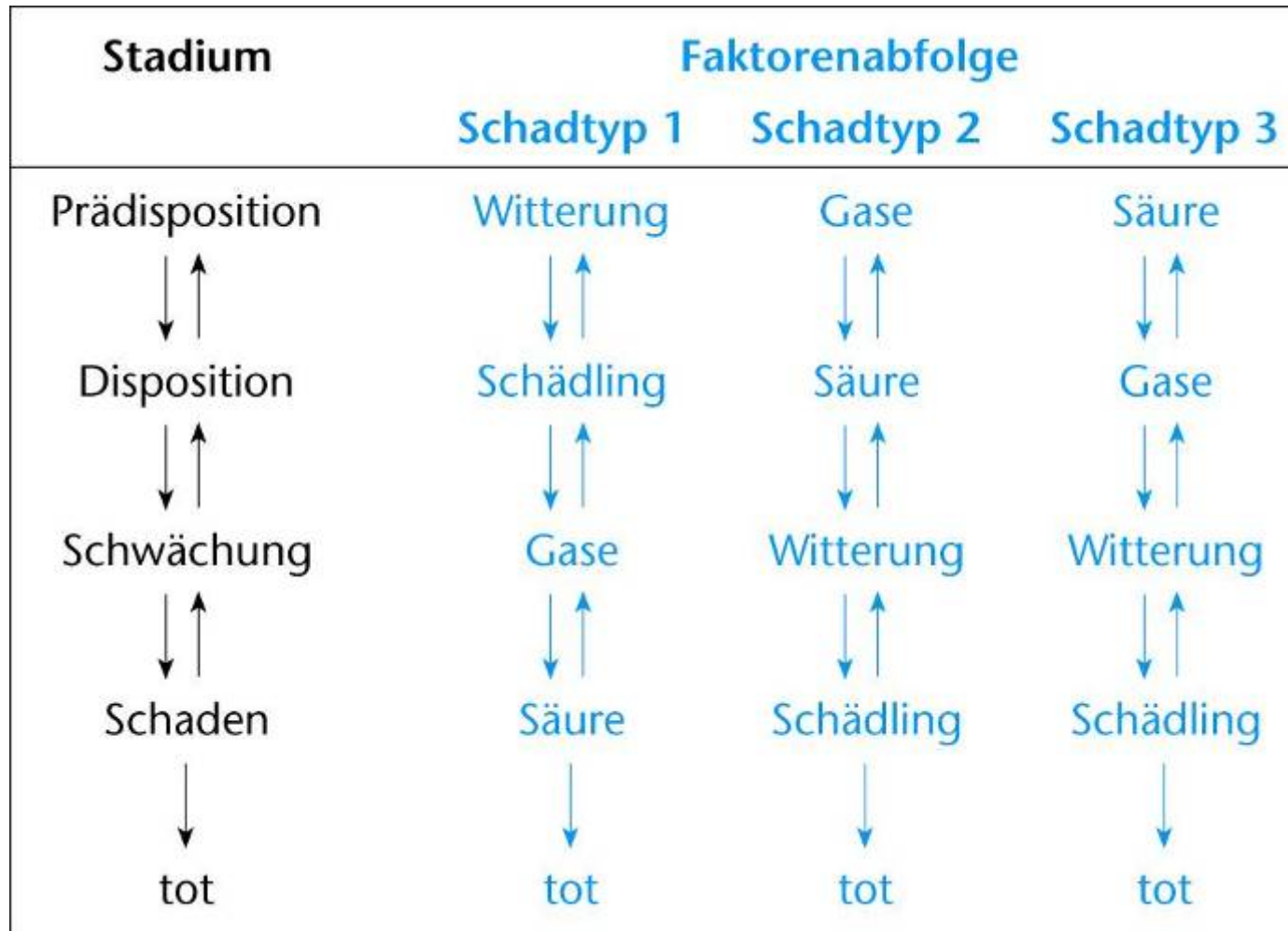
Beweis: Vergilbung der Fichte auf Silikat ist nicht direkte Folge von SO<sub>2</sub>, sondern entsteht durch Wechselwirkung von Wachstum und Mg-Verlagerung

# Change in the base saturation following acid rain

Hainsimsen-Buchenwälder auf  
lössbeeinflusstem Buntsandstein in Niedersachsen



# Different combinations of factors can cause „Waldsterben“



# Fragen zu Nährstoffmangel

---

- Was ist bei der Beurteilung von Nährstoffmangelsymptomen zu beachten?
- Wie kann man Waldsterben erklären?